WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Būro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE

INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 85/00361 (51) Internationale Patentklassifikation 4: A1 C04B 18/08, 18/02, 38/02 (43) Internationales 31. Januar 1985 (31.01.85) Veröffentlichungsdatum: (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Pa-PCT/EP84/00204 (21) Internationales Aktenzeichen: tent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches 5. Juli 1984 (05.07.84) (22) Internationales Anmeldedatum: Patent), US. P 33 24 936.9 (31) Prioritätsaktenzeichen: P 33 39 381.8 Veröffentlicht 11. Juli 1983 (11.07.83) (32) Prioritätsdaten: Mit internationalem Recherchenbericht. 29. Oktober 1983 (29.10.83) (33) Prioritätsland: (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FEHLMANN ZUG AG [CH/CH]; Chamerstrasse 18, CH-6301 Zug (CH). (72) Erfinder; and

(54) Title: METHOD FOR FOAMING FLY ASH

36, D-4400 Münster (DE).

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PIEPER, Helmut [DE/ DE]; Buchenstrasse 19, D-8770 Lohr/Main (DE). (74) Anwälte: SCHULZE HORN, Stefan usw.; Goldstrasse

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFSCHÄUMEN VON FLUGASCHE

(57) Abstract

Method for foaming fly ash, wherein a mixture of fly ash and 2 to 3 % by weight of ferro-silicon nitrite foams at a temperature higher than 1250°C and lower than 1400°C.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zum Aufschäumen von Flugasche, wobei eine Mischung aus Flugasche und 2 - 3 Gew.-% Ferro-Siliziumnitrit bei einer Temperatur von mehr als 1250 und unter 1400°C aufschäumt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT AU BE BG BR CF CG CM DE DK FI FR	Österreich Australien Belgien Bulgarien Brasilien Zentrale Afrikanische Republik Kongo Schweiz Kamerun Deutschland, Bundesrepublik Dänemark Finnland Frankreich	KR LI LK LU MC MG MR MW NL NO RO SD SE	Republik Korea Liechtenstein Sri Lanka Luxemburg Monaco Madagaskar Mauritanien Malawi Niederlande Norwegen Rumänien Sudan Schweden
	Frankreich	SE	Schweden
GA	Gabun	SN	Senegal
GB	Vereinigtes Königreich	รบ	Soviet Union
HU	Ungarn	TD	Tschad
Ъ	Japan	TG	Togo
KP	Demokratische Volksrepublik Korea	US	Vereinigte Staaten von Amerika

7

Verfahren zum Aufschäumen von Flugasche

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufschäumen von Flugasche.

Flugasche fällt bei modernen Kohlekraftwerken, die staubgefeuert sind, in großen Mengen an. Eine Verwendung dieser Flugasche als Zuschlagstoff bei der Betonherstellung ist nur begrenzt möglich und die sonsterforderliche Deponie dieser Flugasche ist mit hohen Aufwendungen verbunden. Insgesamt kann sogar gesagt werden, daß die Verwertung bzw. Beseitigung der Flugasche mit erheblichen, umweltbelastenden Problemen verbunden ist.

Es ist demgegenüber Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, welches die Flugasche als wertvollen Grundstoff einer Weiterverwendung zuführen kann. Das erfindungsgemäße Verfahren soll weiterhin insbesondere imstande sein, aus der Flugasche als Betonzuschlagstoff verwendbare Strukturkörper zu schaffen, die leicht sind, wirtschaftlich herstellbar sein sollen und die auch als Isolationskörper auch bei sehr hohen Temperaturen von mehr als 1000° C verwendbar sein können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß



der Flugasche Siliziumnitrit oder -carbid und in Wasser gelöster Alkalisalze zugesetzt werden und die Mischung bei der Erweichungstemperatur der Flugasche aufschäumt.

Vorteilhaft kann der Flugasche als weiteres Schäummittel Metalloxyd wie MnO_2 oder $\mathrm{Fe_2O_3}$ zugesetzt werden und als Alkalisalz kann wirtschaftlich vorteilhaft $\mathrm{Na_2CO_3}$ (Soda) verwendet werden. Die geschäumte Mischung kann dabei aus kleinsten Partikeln bestehen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe kann vorteilhaft besonders dadurch gelöst werden, daß als Siliziumnitrat Ferrosiliziumnitrit zugemischt wird.

Die Erweichungstemperatur liegt vorzugsweise über 1250 und unter 1400° C, vorteilhaft beträgt sie ca. 1330 - 1340° C.

Es ist für den Fachmann überraschend, daß die erzeugten Schaumstrukturkörper eine sehr geringe Dichte aufweisen, die zwischen 0,25 und 0,50 g/cm³ liegen kann. Für den Fachmann überraschend weisen die erfindungsgemäß erzeugten Strukturkörper eine sehr hohe Druckfestigkeit auf und da sie einen geringen Alkaligehalt aufweisen, sind sie als Betonzuschlagstoffe besonders geeignet, da sie als betonverträglich bezeichnet werden können.



Weitere Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den vorstehend nicht zitierten Unteransprüchen genannt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird derart ausgeführt, daß nach Mischung von Flugasche, insbesondere der letzten Stufe der Filterung, mit 2 - 4 Gew.-% Ferrosiliziumnitrit die Mischung in geeigneten Behältern oder Öfen bei Temperaturen von mehr als 1250° C aufgeschäumt wird.

Es hat sich gezeigt, daß Flugasche aus der letzten Stufe der Filterung besonders leicht zu schäumen ist, die Flugasche aus anderen Stufen der Filterung bzw. Mischungen der Flugasche aus verschiedenen Filterungsstufen sind ebenfalls, wenn auch unter Umständen bei leicht abweichenden Temperaturen, schäumbar. Die Schaumtemperatur ist je nach der Art der Flugasche, die in Abhängigkeit von der verwendeten Kohle verschiedene Zusammensetzung hat, einzustellen. Sie liegt aber generell über 1250 und unter 1400° C, z. B. zwischen 1330 und 1340° C.

Es ist erfindungswesentlich, daß die Schäumtemperatur die empirisch je nach Art der verwendeten Flugasche zu bestimmen ist, genau eingehalten wird. Unterhalb der Schäumtemperatur ist die Flugasche noch nicht genügend



erweicht, oberhalb der sehr kleinen Spanne der Schaumtemperatur ist die Flugasche aber bereits so flüssig, daß das Schäummittel entweicht, ohne die gewünschten Poren zu bilden.

Das Gemisch von Flugasche und den genannten 2 - 3 Gew.-%
Ferrosiliziumnitrit (je nach Art der Flugasche können
auch abweichende Gewichtsanteile des Schäummittels verwendet werden) wird in Formen gefüllt oder auf ein
Sinterband aufgegeben und dann kurzzeitig der ermittelten Schäumtemperatur ausgesetzt. Nach dem Aufschäumen
wird sehr rasch die Temperatur erniedrigt und danach
kann der erzeugte Schaum- oder Strukturkörper isoliert
und sich selbst überlassen werden, um langsam abzukühlen.

Die erzeugten Strukturkörper können als feines Granulat,
d. h. sogenannten Leichtsand erzeugt werden, wobei Fallschächte, Wirbelbetten, Reaktoren, Tiegeln, Formen, Öfen
oder andere geeignete Mittel Verwendung finden können.

Die neuartigen Strukturkörper können als Isolationsmittel bei technischen Gegenständen, z.B. Industrieöfen auch bei recht hohen Temperaturen bis zu 1200° C Verwendung finden.



Da die erzeugten Strukturkörper, die die Form von feinsten Kügelchen haben können, fast keinen Alkaligehalt aufweisen, sind sie als betonverträglich auch als Betonzuschlagstoff verwendbar.

Die Wichte der erzeugten Strukturkörper kann durch die Schäumtemperatur sowie den Anteil des Ferrosiliziumnitrits eingestellt werden, sie liegt zwischen 0,2 und 0,5 g/cm³.

Verwendbar sind erfindungsgemäß nicht nur Flugaschen aus den letzten Stufen der Filtration, sondern für den Fachmann überraschend auch solche aus den vorderen Filtrationsstufen.

Für den Fachmann überraschend hat es sich aber weiterhin gezeigt, daß als Schäummittel nicht nur Ferrosiliziumnitrit verwendet werden kann, sondern daß auch Siliziumnitrit oder -carbid gute Ergebnisse ergeben, wenn diese in Verbindung mit wasserlöslichen Alkalisalzen verwendet werden, die in Wasser gelöst sind und wenn insbesondere der Mischung der Schäummittel ein Metalloxyd wie MnO₂ oder Fe₂O₃ zugesetzt wird. Als Alkalisalz kann dabei vorteilhaft Na₂CO₃ (Soda) eingesetzt werden. Das Gewicht des Ferrosiliziumnitrits, Siliziumnitrits oder -carbids beträgt dann nur ca. 1 % der zu schäumenden Flugasche,



die Gewichte der übrigen Zuschlagstoffe als Schäummittel bewegen sich in der gleichen Größenordnung, d. h. maximal einige Prozent.

Für den Fachmann überraschend ist es in diesem Zusammenhang, daß das Wasser nicht nur als Lösungsmittel für die verwendeten Alkalisalze von Bedeutung ist, sondern auch selbst für eine verbesserte Schaumreaktion sorgt.

Als Alkalisalze kommen alle wasserlöslichen und gegebenenfalls auch unlöslichen Verbindungen der Alkalimetalle infrage, wobei insbesondere Lithium, Natrium und Kalium-Salze von Bedeutung sind. Diese Alkalimetalle können aber in einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung auch als Nitrat, Borat, Sulfat oder in anderer Form zugesetzt werden.

Beim Einsatz von Soda liegt der Anteil desselben an dem Gesamtgewicht der zu schäumenden Mischung bei ca. 1,8 - 2 %.

Da das erfindungsgemäße Verfahren einfach durchführbar ist und einen derzeitigen Abfallstoff in einen hochwertigen Baustoff umzuwandeln vermag, kann von einer idealen Lösung der anstehenden Probleme gesprochen werden.

Patentansprüche:

- Verfahren zum Aufschäumen von Flugasche, dadurch gekennzeichnet, daß der Flugasche Siliziumnitrit oder -carbid und in Wasser gelöste Alkalisalze beigemischt und die Mischung bei der Erweichungstemperatur der Flugasche aufschäumt.
- Verfahren nach Anspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß der Flugasche als weiteres Schäummittel Metalloxyd wie MnO₂ oder Fe₂O₃ zugesetzt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalisalz Na₂CO₃ (Soda) eingesetzt
 wird.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche I bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die geschäumte Mischung in kleinsten Partikeln aufschäumt.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Siliziumnitrit Ferrosiliziumnitrit verwendet wird.
- 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Ferrosiliziumnitrits an der Mi-



schung 2 bis 3 Gew.-% beträgt.

- Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schäumtemperatur über 1250 und unter 1400° C liegt.
- Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,
 daß die Schäumtemperatur ca. 1330 1340° C beträgt.
- 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der erzeugte Schaumkörper in einer Umgebung von Raumtemperatur ohne Wärmeein-wirkung abkühlt.
- 10. Verwendung der Flugasche nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch den Einsatz als Betonzuschlagstoff.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 84/00204

			Hitamatana. Tiphinami	1/Er 84/00204
I. CLASS	IFICATIO	V OF SUBJECT MATTER (if several classific	ation symbols apply, indicate all) 8	
According	to internat Int.	onal Patent Classification (IPC) or to both Nation	at Classification and IPC	
II. FIELDS	SFARCE	FD		
II. PIELDO	, JEANS	Minimum Documenta	tion Searched 4	
Classificatio	n Systam		assification Symbols	
CIASSIIICAND	in Cyclem,			
Int.Cl. ⁴ C 04 B 31/00; C 04 B 21/00				
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched 5				
III. DOCU	MENTS C	ONSIDERED TO BE RELEVANT 14		
Category *	Citat	on of Document, 16 with Indication, where appro	priate, of the relevant passages 17	Relevant to Claim No. 18
	. 110 A	2048048 CV I DUPLIN It et al.) 16 A	agust 1960	1,4,10
Y	see cla	ms 2 and 7; column 3, lines 64-74 and	Column 1, mass of the	, ,
A	- ,		•	3
Y	Chemical Abstracts, vol. 90, 1979, Columbus, Ohio (US) see page 248, abstract 91517w, PL, A, 85591 (Akademia Gorniczo-Hutnicza) 15.07.1976			1,4,10
A	AT, A Januar	. 369723 (GMUNDNER ZEMENTWERI y 1983, see claims 1,6	KE HANS HATSCHEK) 25	1,3,4,7,8
A .	FR, A page 1	2192986 (EUROC ADMINISTRATION), lines 9 to 14; 20-24; claims 4,5	N AB) 15 February 1974, see	1,2
A	DE, A	2038290 (HORIZONS INC.) 18 Febru	ary 1971, see claims 1,6	1
A	DE, A 1,10	DE, A, 3009600 (JENAER GLASWERK) 17 September 1981, see claims 1,10		2
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
*Special categories of cited documents: 15 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" learlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "p" document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed		the general state of the art which is not one of particular relevance on the published on or after the international of the may throw doubts on priority claim(s) or to establish the publication date of another or special reason (as specified) or the international filling date but	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family	
IV. CERT	IFICATIO	N .	Date of Matthe of this teternational Co	arch Report 1
Date of th	e Actual C	ompletion of the International Search 1 984 (04.10.84)	Date of Mailing of this international Search Report * 8 November 1984 (08.11.84)	
	nal Searchi Dean Pate	ng Authority ¹ it Office	Signature of Authorized Officer 10	•

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/EP 84/00204 (SA

7482)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 01/11/84

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 2948948		None	·
AT-A- 369723	25/01/83	None	
FR-A- 2192986	15/02/74	DE-A- 2335146 US-A- 3942990 GB-A- 1442854 CA-A- 1001665 SE-B- 364699	09/03/76 14/07/76 14/12/76
DE-A- 2038290	18/02/71	US-A- 3625723 GB-A- 1299980	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
DE-A- 3009600	17/09/81	None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 84/00204

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC				
Int.Ki.4 C 04 B 18/08; C 04 B 18/02; C 04 B 38/02				
II. RECH	ERCHIERTE	SACHGEBIETE		
		Recherchierter	Mindestprufstoff*	
Klassifikat	ionssystem		Klassifikationssymbole	
Int.Ki	!	C 04 B 31/00; C	: 04 B 21/00	
	• .	Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff unter die recherchiei	gehorende Veroffentlichungen, soweit die rien Sachgebiete fallen ³	se .
		•		•
		EROFFENTLICHUNGEN'		
Art'	Kennzeich	nung der Veroffentlichung, soweit erforderlic	ch unter Angabe der Maßgeblichen Teile	Betr Anspruch Nr "
	υs,	A, 2948948 (V.J. DUP 16. August 1960		1,4,10
Y	•	siehe Ansprüche 2 un Zeilen 64-74 und Spa	lte 1, Zeilen 60-63	
A			•	3
Y		nical Abstracts, Band	90,1979	
		Columbus, Ohio (US) siehe Seite 248, Zus 91517w, PL, A, 85591 Gorniczo-Hutnicza) 1	(Akademia	1,4,10
A	AT,	A, 369723 (GMUNDNER HANS HATSCHEK) 25. J Ansprüche 1,6		1,3,4,7,8
A	FR,	A, 2192986 (EUROC AD 15. Februar 1974, si Zeilen 9 bis 14; 20-	ehe Seite 1,	1,2
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen '5: A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist alteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht köllidiert, sondern nur zum Verstandnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist				
"X" Veroffentlichung die geeignet ist, einen Prioritatsanspruch zweifelnaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veroffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veroffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "X" Veroffentlichung von besondere Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erlinderscher Tatigkeit berühend betrachtet werden. "Y" Veroffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erlinderscher Tatigkeit berühend betrachtet werden, wenn die veroffentlichung veroffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erlinderscher Tatigkeit berühend betrachtet werden werden veroffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erlinderscher Tatigkeit berühend betrachtet werden veroffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erlinderscher Tatigkeit berühend betrachtet werden veroffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erlinderscher Tatigkeit berühend betrachtet werden veroffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erlinderscher Tatigkeit berühend betrachtet werden veroffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erlinderscher Tatigkeit berühend betrachtet werden veroffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erlinderscher Tatigkeit berühend betrachtet veroffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung von besonderer Bedeutung; die beanspru				
O Verolfentlichung, die sich auf eine mundliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Verolfentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeda- "8" Verolfentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist				
tum, aber nach dem beanspruchten Prioritatsdatum ver- offentlicht worden ist				
IV. BESCHEINIGUNG				
		der Internationalen Recherche*	Absendedatum des internationalen Rec	ne cuanosucuts.
internationale Recherchenbehörde Unterschrift des bevollmachtigten Bediensteten ** Unterschrift des bevollmachtigten Bediensteten **				
EUROPÄISCHES PATENTAMT			Nruvaenberg	

Γ	III. EINSCHLÄGIGE VEHÖFFENTL CHUNGEN (FÖRTSETZUNG VON BLATT 2)			
r	Art*	ennzelchnung der Verö fen I chung ⁶ soweit erf. rderlich nter Angabe der maßgeb i hen Teile ¹⁷	Bet Anspruch Nr 18	
	A	DE, A, 2038290 (HORIZONS INC.) 18. Februar 1971, siehe Ansprüche 1,6	1	
	A	DE, A, 3009600 (JENAER GLASWERK) 17. September 1981, siehe Ansprüche 1,10	2	
			·	
	-			
			•	
	•			
	î			
		~		

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT UBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 84/00204 (SA 7482)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 01/11/84

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbe- richt angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffent- lichung	Mitglied(er) de Patentfamilie	r Datum der Veröffent- lichung
US-A- 2948948		Keine	
AT-A- 369723	25/01/83	Keine	
FR-A- 2192986	15/02/74	DE-A- 23351 US-A- 39429 GB-A- 14428 CA-A- 10016 SE-B- 3646	90 09/03/76 54 14/07/76 65 14/12/76
DE-A- 2038290	18/02/71	US-A- 36257 GB-A- 12999	
DE-A- 3009600	17/09/81	Keine	